### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-348141

(43)Date of publication of application: 04.12.2002

(51)Int.Cl.

CO3C 3/087 G11B 5/73

G11B 11/105

(21)Application number: 2001-161115

(71)Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

29.05.2001

(72)Inventor: KISHIMOTO SHOICHI

KOYAMA AKIHIRO TANAKA HIROYUKI

YAMAMOTO NOBUYUKI

## (54) GLASS ARTICLE AND GLASS SUBSTRATE FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE GLASS ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass which has a large thermal expansion coefficient at a low temperature (in the vicinity of room temperature), which easily can have a clean surface having no defects such as a flaw by cleaning it with an acidic cleaning liquid, and which can be mass-produced at a low cost, and furthermore, provide a substrate, at a low cost, which can well retain the matching in thermal expansion coefficient with other metallic parts constituting an information recording device.

SOLUTION: The resolving rat into an acidic liquid is 10-100 nm/min, in terms of its etching rate when dipped in an aqueous hydrofluoric solution of 0.1 wt.% and  $50^{\circ}$  C. The average coefficient of linear thermal expansion is  $\geq 70 \times 10-7/^{\circ}$  C at a temperature of -50 to  $70^{\circ}$  C. The relation between the operation temperature T4° C and the liquid phase temperature TL° C is T4-TL $\geq -100^{\circ}$  C.

BEST AVAILABLE COPY

【物件名】

刊行物7

 刊行物?

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公問番号 特開2002-348141

(P2002-348141A)

(43)公開日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(51) Int.Cl.		職別記号	FΙ	デーマコート*(参考)
COSC	3/087		CD3C 3/087	4G062
G11B	•		G11B 5/73	5D006
	11/105	5 2 1	11/105	521B 5D075
	11/100	0 5 .		5 2 1 C

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 11 頁)

最終質に続く

## (54) 【発明の名称】 ガラス物品およびそれを用いた曲気記録媒件用ガラス基板

#### (57)【要約】

【課題】従来の磁気記録媒体として用いられるガラス基板は、一50℃~70℃の範囲の平均線熱膨張係数が、HDDの金属機構部品材料の線熱膨張係数より小さく、その組成設計されていたので、使用環境の温度変化により、記録の読み出しを行う磁気へッドと記録ビットの相対的位置特度の維持が困難であった。

【解決手段】酸性液に対する溶解速度が、0.1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したときのエッチング速度で規定して10nm/分~100nm/分、-50℃~70℃における平均線熱膨張係数が $70\times10^{-1}$ /℃以上、および作業温度 $T_1$ ℃と液相温度 $T_1$ ℃との関係を $T_1$ - $T_1$  $\ge$ -1000℃とした。

#### (2)

#### [特許請求の範囲]

【翻求項1】酸性液に対する溶解速度が、0.1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漉したときのエッチング速度で規定して、10nm/分 $\sim$ 100nm/分、-50 $\sim$ 70℃における平均線熱膨張係数が $70\times10$  $^{\dagger}/$ ℃以上、および作業温度T1℃と液相温度T1℃との関係がT1-T1 $\geq$ -100℃であるガラス物品。

【請求項2】酸性液に対する溶解速度が、0.1 重量 %、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したときのエッチング速度で規定して、10 nm/分~100 nm/分、− 10 50℃~70℃における平均線熱膨張係数が80×10 1/℃~110×10 1/℃、および作業温度T,℃と液相温度T,℃との関係がT,-T,≥−100℃であるガラス物品。

\* [ 請求項4] 酸性液に対する溶解速度が、0.1 重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漉したときのエッチング速度で規定して、10 nm/分~100 nm/分、−50℃~70℃における平均線熱膨張係数が80×10 1/℃~110×10 1/℃、および作業温度T₁℃と液相温度T₁℃との関係がT₁−T₁≥0℃であるガラス物品。

2

【請求項5】請求項1~4のいずれかに記載のガラス物品であって、酸性液に対する溶解速度が、0.1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したときのエッチング速度で規定して、20nm/分~60nm/分であるガラス物品。

【請求項6】請求項1~5のいずれかに記載のガラス物品であって、酸性液に対する溶解速度が、0.1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したときのエッチング速度で規定して、30nm/分~50nm/分であるガラス物品。

【請求項7】請求項1~6のいずれかに記載のガラス物品であって、その組成がモル%で示して、

```
55~70
S 1 02
               2~15
A 1202
LIZO
                5~20
NatO
                5 \sim 2.5
                0 \sim 5
K 2 O
            0.1 \sim 10
MgO
                1~15
CaO
SrO
                0 \sim 5
                0 - 5
BaO
TiOz
                0 \sim 5
ZrOz
                0 \sim 5
R_{i}O = Li_{i}O + Na_{i}O + K_{i}O
                                    16~35
RO (=MgO+CaO+SrO+BaO) 1. 5~20
                0 - 3
その他
```

の成分からなることを特徴とするガラス物品。

i

※品であって、その組成がモル%で示して、

【請求項8】請求項1~7のいずれかに記載のガラス物※

SiOz	60~68	
A 12 Oa	4~10	
LizO	7~15	
NazO	8~20	
K20	0~2	
MgO	0. $1 \sim 5$	
CaO	1~8	
SrO	0~3	
BaO	0~2	
TiOz	0~3	
ZrOz	0~3	
R 2 O (=L	i 2 O + N a 2 O + K2 O)	18~35
RO (=M	g()+Ca()+Sr()+Ba())	1. 5~10
その他	0~3	

の成分からなることを特徴とするガラス物品。

【請求項9】請求項1~8のいずれかに記載のガラス物品であって、その組成がモル%で示して、

S 1 O2	60~67	
A 120,	4~8	
L 1:0	10~15	
NaiO	10~20	
KZO	0~2	
MgO	0. l~5	
CaO	1~8	
SrO	0-3	
ВаО	0~2	
TiOz	0~3	
ZrOı	0~5	
R 2 O (=L1:	,O+Na,O+K,O) 20~28	3
RO (=Mg	O+CaO+SrO+BaO) 2~1(	)
その他	0~3	
の成分からな	ることを特徴とするガラス物品。	

【鯖求項10】請求項1~9のいずれかに記載のガラス物品であって、そのガラスは溶融状態から溶融調浴上に 20導かれて板状に成形されたことを特徴とするガラス物品。

【請求項11】請求項10に記載のガラス物品が、カリウムイオンまたはナトリウムイオン、もしくはその両者を含む溶融塩中に漬けられて、前記のイオンとガラス中のアルカリイオンとのイオン交換により、表面に圧縮層がを形成されたことを特徴とする強化ガラス物品。

【謝求項12】謝求項10または11に記載のガラス物品の表面を研磨して得られる情報記録媒体用ガラス基板。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ハードディスクや 光磁気ディスク等の情報記録媒体用基板、あるいは電気 ・電子部品用基板、光学部品および光学部品用基板に適 し、低温時においても大きな熱膨張係数をもち、フロー ト製法によって容易に製造することができるガラス物品 に関する。さらに、酸性洗浄液により清浄なガラス表面 を容易に得ることができるガラス物品に関する。

#### [00002]

【従来の技術】近年、情報のデジタル化が進み、小形かつ大容量の記憶媒体の要求が極めて大きくなってきている。この要求を満たすためには、記録の高密度化を図ることが不可欠である。現在、記憶容量・装置の寸法・コロットなどのバランスが取れている記憶媒体がガラス製基を指し、「おきであり、溶解にある。とのアードディスクをはピデオ、カメラ、テレビなど民生用電気製品にも多量に使われよりとしている。このハードディスクにおいて記録の高密では、基板については基板表面の平坦度がある。と

機械的強度が低いる。他物の含有量があった。

「特定がある。との合計が大きに、であり、溶解にかってあり、溶解にかがある。これがラス溶液では、がある。これたガラスを必ず、これにガラス板のないたがある。これにガラス板のない欠点がある。

を高める必要があるとともに、容易に多量に生産できる ことが必要である。

【0003】こうした要請に対して、特開平12-357318号公報には、大量生産に適したガラス情報記録 媒体基板用ガラスが開示されている。この公報に開示の 基板用ガラスは、ヤング率が85GPa以上であり、耐 候性に優れ、フロート製法など連続成形法を用いて生産 するのに適しているとされている。

【0004】一方、ガラス基板を用いたハードディスクでは、基板がガラス製であるのに対し、他の機構部品にはステンレスなどの金属製のものが用いられている。ガラスと金属とでは、熱膨張係数に差があり、従来ハードディスクの基板として用いられてきたガラス基板は、概して金属より熱膨張係数が小さく、特に一50℃~70℃の低温域(機器が使用される室温度を中心とする温度域)での熱膨張係数の差が著しかった。このような熱膨張係数の違いがあると、温度が変化した際の膨張・収縮の挙動が基板と他の金属機構部品と異なり、記録や読み出しを行う磁気ヘッドと記録ビットの相対位置精度の維20 持が困難になる。

【0005】熱膨張係数の大きさが金属のそれと比較的近い材料として、結晶化ガラスからなる基板が開示されている。例えば、特開平11-16142号公報、特開平11-16151号公報に開示されている結晶化ガラスは、二ケイ酸リチウム、αークオーツ、およびその固溶体、αークリストバライト、およびその固溶体を析出させ、金属に近い熱膨張係数を有するようにしている。また、特開平9-301732号公報には、基板用ガラスとして、熱膨張係数が大きいガラスが開示されている。

#### [0006]

[発明が解決しようとする課題] ところが、前記の従来 の技術には以下のような問題点があった。特開平12-357318号公報に記載の基板用ガラスは、熱膨張係 数に関する開示がなく、ハードディスクを構成する他の 部品との熱膨張係数の差に起因する不具合が起こり得 る。また、アルカリ酸化物(R:O=LizO+NazO+ K,O) の含有量が少ないため化学強化性に劣り(圧縮 層をガラス表面から深くまで形成できない、表面圧縮応 40 力値を大きくできない)、イオン交換処理を行なっても 機械的強度が低いという欠点がある。さらに、アルカリ 酸化物の含有量が少ない上にSiOュとAlュΩュの含有 量の合計が大きいためガラス融液の粘性が高く、溶融温 度(粘度が10"ポイズになる温度Tz)が高くなりが ちであり、溶融に高温度を必要とし、燃料コストの高騰 やガラス溶脱設備に著しい劣化を招いたり、あるいは、 ガラス融液の均一性が悪く、その結果得られる基板用ガ ラスも均一性に劣るという問題点がある。このため製造 されたガラス板の反りやうねりなど劣るという看過でき

[0007] 上記特開平11-16142号公報、特開 平11-16143号公報、特開平11-16151号 公報に記載の結晶化ガラスは、もとのガラスを製造した 後で熱処理を行なうことによって結晶を析出させる処理 が必要である。例えば、特開平11-16143号公報 では、原ガラスを450℃~550℃で1時間~12時 間熱処理し、さらに600℃~800℃で1時間~12 時間熱処理した後、研磨を行なう方法を採用している。 すなわち原ガラスが得られてから研磨を行なうまでに熱 処理工程が必要とするのである。このことは製造コスト を低くするために大きな阻害要因となる。さらに、熱処 理によって結晶を析出させることができるガラスは、そ うでないガラス(最終的に非晶質ガラスとして用いられ るガラス) に比べて結晶が析出しやすい、つまり失透し やすいガラスであり、たとえばフロート法などの連続製 造方法を用いてガラスを製造する際に、不用意に失透す るなど大きな欠点がある。

[0008] また、特開平9-301732号公報に記 載の基板用ガラスは、50℃~350℃の温度範囲での 熟膨張係数は75×10°//℃以上と大きいものの、一 50℃~70℃の低温時の熱膨張係数には何ら開示され ていない。さらに、この基板用ガラスは、LizO成分 を含まないため化学強化性に劣り、イオン交換処理を行 なっても強度が低いという欠点がある。

\*\* ※3 \*\* | 【0009】本発明は、従来技術に存在する上記の問題 点に着目してなされたものである。すなわちその目的と するところは、低温 (室温度付近) での熱膨張係数が大 きく、酸性洗浄液などによる洗浄によって傷などの欠点 のない清浄な表面を容易に得ることができ、かつ安価で 容易に大量に製造できるガラスを提供することにある。 さらには、情報配録装置を構成する他の金属部品との熟 膨張係数におけるマッチングを良好に保つことができる 基板を安価に提供することにある。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記従来技術 が有する問題点を解決し、高密度記録に適した基板とす るための技術的課題を達成するためになされたものであ り、アルミノシリケートガラス系における組成に関する 精力的な研究の結果、各成分のバランスを巧みにとるこ とによって、低温において大きな熱膨張係数を有し、ま 40 /分であるガラス物品である。 たフッ酸に対する適度のエッチング速度を有するガラス を提供するものである。さらに大規模にガラス板を製造 することができるフロート製法で溶融、板状の成形を技\*

S 1 O2	55~70
ΛIzOs	2~15
LicO	5~20
NazO	5~25
K2O	0~5
MgO	$0.1 \sim 10$
CaU	1~15

\* 術的困難性なく製造することのできるガラス物品を提供 するものである。

【0011】請求項1は、酸性液に対する溶解速度が、 0. 1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したとき のエッチング速度で規定して、10 nm/分~100 n m/分、-50℃~70℃における平均線熱膨張係数が 70×10 人で以上、および作業温度T. ℃と液相温 度Tι℃との関係がTι-Tι≥-100℃であるガラス 物品である。

【0012】請求項2は、酸性液に対する溶解速度が、 0. 1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸渍したとき のエッチング速度で規定して、10 nm/分~100 n m/分、−50℃~70℃における平均線熱膨張係数が 80×10<sup>-7</sup>/℃~110×10<sup>-7</sup>/℃、および作業温 度T、℃と液相温度T、℃との関係がT、一T、≧-100 ℃であるガラス物品である。

【0013】請求項3は、酸性液に対する溶解速度が、 0. 1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したとき のエッチング速度で規定して、10nm/分~100n m/分、-50℃~70℃における平均線熱膨張係数が 70×10°/℃以上、および作業温度T、℃と液相温 度Tι℃との関係がTιーTι≧0℃であるガラス物品で

【0014】請求項4は、酸性液に対する溶解速度が、 0. 1 重量%、5 0℃のフッ酸水溶液中に浸漬したとき のエッチング速度で規定して、10nm/分~100n m/分、-50℃~70℃における平均線熱膨張係数が 80×10<sup>7</sup>/℃~110×10<sup>7</sup>℃、および作業温度 T. ℃と液相温度T. ℃との関係がT. - T. ≧0℃である ガラス物品である。

【0015】請求項5は、請求項1~4のいずれかに記 載のガラス物品において、酸性液に対する溶解速度が、 0. 1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したとき のエッチング速度で規定して、20mm/分~60mm /分であることを特徴とするガラス物品である。

【0016】請求項6は、請求項1~5のいずれかに記 載のガラス物品において、酸性液に対する溶解速度が、 0. 1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したとき のエッチング速度で規定して、30 nm/分~50 nm

【0017】 請求項7は、 請求項1~6のいずれかに記 蔵のガラス物品において、その組成がモル(mol)% で示して、

```
特開2002-348141
                                 (5)
                                                      8
            SrO
                        0~5
                        0~5
            BaO
            :01T
                        0~5
            ZrOz
                        0 \sim 5
            R_{1}O = L_{1}O + N_{2}O + K_{2}O
                                         16~35
            RO (=MgO+CaO+SrO+BaO) 1. 5~20
            その他
                        0 \sim 3
                                   * 載のガラス物品において、その組成がモル%で示して、
の成分からなることを特徴とするガラス物品である。
【0018】 請求項8は、請求項1~7のいずれかに記*
            SiOz
                       60~68
                        1~10
            A L O
                        7~15
            LizO
                        8~20
            NarO
            K2O
                        0~2
            MgO
                      0.1 \sim 5
            CaO
                        1~8
            SrO
                        0~3
            BaO
                        0~2
                        0 \sim 3
            TiOz
            Z r O2
                        0\sim3
            R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O
                                         18~35
            RO (=MgO+CaO+SrO+BaO) 1. 5~10
                        0 \sim 3
            その他
                                   ※載のガラス物品において、その粗成がモル%で示して、
の成分からなることを特徴とするガラス物品である。
[0019] 請求項9は、請求項1~8のいずれかに記※
            SiOz
                       60~67
            ALIO
                        4~8
            L 1 2 O
                       10~15
            NarO
                       10~20
            K2O
                         0~2
                      0.1 \sim 5
            MgO
            CaO
                         1~8
            SrO
                         0 \sim 3
                         0~2
            BaO
            TiOz
                         0~3
```

の成分からなることを特徴とするガラス物品である。 【0020】請求項10は、請求項1~9のいずれかに 記載のガラス物品において、そのガラスは溶敵状態から 溶触錫浴上に導かれて板状に成形されたことを特徴とす るガラス物品である。

ZrOz

その他

 $0 \sim 5$ 

0 - 3

RO (=MgO+CaO+SrO+BaO)

 $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$ 

【0021】 請求項11は、請求項10に記載のガラス物品が、カリウムイオンまたはナトリウムイオン、もしくはその両者を含む溶融塩中に遺けられて、前記のイオンとガラス中のアルカリイオンとのイオン交換により、表面に圧縮層がを形成されたことを特徴とする強化ガラス物品である。

40 【0022】請求項12は、請求項10または11に記 載のガラス物品の表面を研磨して得られる情報記録媒体 用ガラス基板である。

#### [0023]

20~28

2~10

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、特に注釈が無い限り、ガラス 知成はモル%で示す。本発明のガラス物品の組成範囲の 限定理由を説明する。

【0024】(熱膨張係数)熱膨張係数の限定理由は以下の通りである。ガラス製の基板を情報記録装置の磁気 50 記録媒体用基板として用いる場合、正常な情報の読み書

特開2002-348141

10

きを行なうためには、記録媒体に記録された情報の位置 (ビット位置) と、読み書きヘッドの相対位置は、精密 に維持されることが必要不可欠である。記録密度の高密 度化に伴い、そのビット位置と読み書きヘッドとの相対 位置には、より精密な寸法精度が要求される。このた め、記録媒体用基板とその他の部品との熱膨張係数の差 によって生じるビット位置とヘッドの相対位置の変化が 無視できなくなってきており、それらの材料の熱膨張係 数の差を小さくすることが必要となってきている。

【0025】機構構成部品に用いられる材料(主に金 属)の熱膨張係数は、-50℃~70℃の温度範囲にお いて90~100×101/Cのものが多く、それゆえ 記録媒体用ガラス基板の熱膨張係数も70×10°/℃ 以上として、その差を小さくとも30×10<sup>-1</sup> /℃以下 とすることが、温度変化に対して安定して磁気配録媒体 を高速回転して用いる磁気記録装置に必要である。上記 の観点からガラス基板の熱膨張係数は80×10°/℃ であることがより好ましい。またガラスの膨張係数が金 属機構部品のそれより大きい場合は、同様の理由で11  $0 \times 10^{\circ}$  / C以下とするのが好ましい。このように、 ガラス基板とそのガラス基板をその軸中心において固定 保持する金属機構部品との熱膨張係数を所定範囲内にす ることにより、熱膨張係数の差を起因とする不具合をお こす可能性が小さくなる。

【0026】 (エッチングレート) 酸性液に対する溶解 速度の限定理由は以下の通りである。ガラス物品から情 報記録媒体用基板を製造するためには、該基板として定 められた大きさおよび厚みに加工する必要があり、しか もその表面(とりわけ両方の平面)は極めて高度な平滑 性と清浄性を持たせる必要がある。

【0027】この基板の製造工程には、切断、研削、研 磨、洗浄工程の順で加工がなされ、所要の寸法と表面形 状を実現する。とくに洗浄工程においては、純水などに よって研磨加工されたガラス物品の表面に残っている不 要物を洗い流すことが必須である。それには酸性洗浄液 を用いることが好ましい。なぜなら、酸性洗浄液は、不 要物を洗い流す効果に加え、ガラス物品の表面をごくわ ずかな量だけ溶解することによって、極めて清浄性の高 い表面を得ることができるからである。しかし、洗浄時 にガラス物品の表面が溶解されすぎると、表面粗さが荒 くなったり、平滑性に劣ったり、表面が変質したりして しまい、基板として用いることができなくなる。

【0028】酸性液に対するガラス物品の溶解速度は、 0. 1 重量%、50℃のフッ酸水溶液中に浸漬したとき のエッチング速度で規定して、10 nm/分~100 n m/分の範囲とする。10 n m/分未満であると、ガラ ス表面の清浄度を上げる効果が小さいので好ましくな い。ガラス表面の不要物は、ガラスの主表面および端面 を研磨するときに用いられる研磨粒子、各工程中の水な どに含まれる不純物が、ガラスがとりわけ乾燥したとき 50 るのがよく、15%以下とするのがさらによい。なぜな

に固着する不純物、さらにガラス粉末などがある。一方 100 nmを超える場合は、清浄化作用があっても、ガ ラスの表面が荒れた状態になり、平滑な表面が得られな いので好ましくない

【0029】ガラスのフッ酸に対するエッチングレート は、ガラス表面の清浄度をより確実にする観点から30 nm/分以上とするのが好ましく、さらに50nm/分 以上とするのが好ましい。一方、ガラス表面に生じる凹 凸を抑制する観点から60 nm/分以下とするのが好ま 10 しく、さらに50nm/分以下とするのが好ましい。フ ッ酸に対するエッチングレートを上記の範囲内とするこ とにより、極めて平滑で滑浄性の高い表面を備えた情報 記録媒体用基板を実現することができる。

【0030】 (R20) 本発明のガラス物品に於いて は、熱膨張係数は全アルカリ成分R:O=LizO+Na 2O+K2Oを増やすに従い大きくなる傾向が最も強い。 したがって、-50℃~70℃での熱膨張係数を70× 10<sup>-1</sup> /℃以上にするために、全アルカリ成分R2Oは 16%以上であることが必要で、18%以上であること がより好ましく、20%以上であることがさらに好まし い。一方、アルカリ成分の添加はガラスの網目構造を切 断するので、ガラス物品の粘性を下げる働きがある。ガ ラス物品の粘性の低下は、作業温度、液相温度ともに低 減させる優れた効果があるが、過度にアルカリ成分を添 加すると、液相温度が逆に上昇する傾向がある。

【〇〇31】フロート製法によって溶解ガラスをガラス 物品に成形するためには、成形過程において失透が発生 しないことが必要であるため、作業温度T4-失透温度 T」の差が一100℃以上であることが必要であり、0 ℃より大きいことが好ましい。このことから、本発明の ガラス物品においては、全アルカリ成分R, Oは35% 以下であることが必要で、28%以下であることが好ま しい。

[0032] (LizO) 本発明において、LizOは、 必須成分であり、

- 1) カリウムを含む溶融塩またはカリウムとナトリウム を含む混合塩の用いるイオン交換処理において処理塩浴 中のカリウムイオンまたはナトリウムイオンと交換さ れ、ガラス表面層に厚い圧縮層を与える、
- 2) ガラス物品の熱膨張係数を増大させる、
- 3) ガラスの熔解温度を下げて熔解性を高める、
- 4) ガラスの液相温度を下げ、ガラス融液からガラス物 品への成形を容易にする、という作用をもつ。

Li.Oの含有量が5%以上であれば、イオン交換処理 において浴中のイオンと充分に交換され、イオン交換処 理されたガラス物品に高い強度を持たせることができ る。より好ましくは7%以上であり、さらに好ましくは 10%以上である。

【0033】一方、LizOの含有量は20%以下とす

12

ら、L 1: Oの含有量が20%を越えて増加すると、全 アルカリ成分R: Oも増加し、結果としてガラスが失透 しやすくなるからである。15%以下とすることがガラ スをより失透しにくくする点で好ましい。

11

[0034] (Na:O) Na:Oは、必須成分であり、 1) ガラス物品の熱膨張係数を増大させる効果がLi: OOと比べて大きい、

- 2) ガラスの熔解温度を下げて熔解性を高める、
- 3) ガラスの液相温度を下げてガラス物品への成形を容易にする。
- 4) イオン交換処理において処理浴中のカリウムイオン と交換される、という作用をもつ。

Na. Oの含有量は5%以上であることが好ましく、8%以上であることがより好ましく、10%以上であることがより好ましく、10%以上であることがさらに好ましい。Na. Oを5%以上含むことにより、ガラス物品は-50~70~00温度範囲において、 $70\times10^{-7}$ /℃以上の熟膨張係数を持つガラスとする上で、ガラスの各成分の含有量の選択範囲が広がり、10%以上では各成分の選択範囲がより広がる点で好ましい。

【0035】一方、Na2Oの含有量の上限は25%とすることが好ましく、20%以下とするのがさらに好ましい。なぜなら、Na2Oの含有量が25%を越えて増加すると、全アルカリ成分R2Oも増加し、結果としてガラスが失透しやすくなるからであり、20%以下であれば失透性がより改善されるからである。

【0036】 (K<sub>2</sub>0) K2Oは、任意の成分であって、 1) ガラス物品の熱膨張係数を増大させる効果がLi, OやNa,Oと比べて極めて大きくする、

- 2) ガラス熔解温度を下げて熔解性を高める、
- 3) ガラス液相温度を下げ、ガラス物品への成形を容易 にする。
- 4) 作業温度を上げ、ガラス物品への成形を容易にする.

という作用をもつ。しかし、多量に含有されるとカリウムイオン含有溶融塩によるイオン交換処理を阻害し、ガラスの強化処理が困難になる。

【0037】したがって、K2〇の含有量は5%以下であることが好ましく、さらに2%以下であることがより

[0038] (S101) S101はガラスを構成する主要成分であり、必須の成分である。Si01の含有量の増加は、ガラス物品の高温粘性を上げる働きがあり、作業温度と被相温度の差を大きくし、ガラス原料バッチからガラスへのガラス化を容易にする。しかし、Si01の含有量が過多であると、ガラス物品の高温粘性が高くなりすぎ、熔解性が低下する。また、Si01含有量の増加は同時に熟膨張係数を減少させるので、その両者からSi02の好ましい含有量が決められる。本発明のガラス物品においては、Si02の好ましい含有量の範囲

は55%~70%である、より好ましくは60%以上である。また68%以下とするのが好ましく、さらに67%以下とするのが好ましく。

【0039】(Al,O,) Al,O,は、必須成分である。Al,O,には、

- 1) イオン交換処理によりガラス表面層に圧縮応力層を 形成するときの層の深さを増大させる、
- 2) ガラス物品の耐水性を向上させる、という作用を有する。一方、A12O1の過剰量の含有は、ガラスの高温 粘性が高くなり、熔解性が悪化する、ガラス物品の液相 温度を高くするので、作業温度と液相温度の差が小さくなり、これによりガラス物品への成形が困難になる。またガラス物品のエッチング速度が大きくなるので、ガラスの表面の劣化を引き起こす。したがって、本発明のガラス物品においては、A12O1の含有量は2%以上が好ましい。一方A12O1の含有量は、上記の理由から15%以下とするのがより好ましく、8%以下とするのがさらに好ましい。
- 【0040】(RO)2価金属酸化物成分RO(=MgO+CaO+SrO+BaO)は、ガラス物品の熔解性をよくする成分である。しかし、過多に添加すると液相温度が高くなりすぎ、ガラス物品の成形が困難になる。したがって、2価金属酸化物成分RO(=MgO+CaO+SrO+BaO)は、1.5%~20%が好ましく、1.5%~10%がさらに好ましく、さらに2~10%が好ましい。

[0041] (MgO) MgOは、必須成分である。2 価金属酸化物成分ROのうち、MgOは熔解性を高める効果に加えて、特に化学強化処理におけるイオン交換反応を促進する働きが顕著である。2価金属酸化物成分ROのうち、MgOはイオン交換を促進するために、0.1%以上含有させることでその効果を発揮する。しかし、MgOはROの他の成分、たとえばCaO、SrO、BaOと比べて熟膨張係数を大きくする効果に乏しく、10%を超えて多量に含有させると熱膨張係数が小さくなってしまうので好ましくない。本発明のガラス物品においては、MgOは10%以下とするのが好ましく、さらに5%以下とするのがより好ましい。

【0042】(CaO) CaOは、必須成分である。CaOは熔解性を高める効果に加えて、熱膨張係数を大きくする働きが顕著であるため必須の成分である。CaOの含有量が1%以上でこれらの効果が十分に現れる。一方、15%を超えると液相温度が上がり、ガラス物品の成形が困難になるので、15%以下好ましくは8%以下とするのがより好ましい。

[0043] (SrO) SrOは、任意成分である。 SrOは、

1) ガラスの熱膨張係数を大きくし、その効果はROの 50 中で最も大きい、2) ガラスの液相温度を低下させるこ

特開2002-348141

14

とができる、

3) ガラス物品の熔解性を高めることができる、という 働きを有する。しかし、SrOはガラス物品の密度を大 きくすると共に、他の成分と比べて高価である点で好ま しくない。SгОは、ガラス物品に含有させることが好 ましいが、その含有率は5%以下とするのが上記理由か ら好ましく、3%以下とするのがさらに好ましい。

13

【0044】(BaO)BaOは以下の優れた効果を持 つ成分である。

- 1) ガラスの熱膨張係数を大きくし、その効果はROの 10 中でSrOに次いで大きい、
- 2) ガラスの液相温度を大きく低下させることができ
- 3) ガラス物品の熔解性を高めることができる、という 働きをする。しかし、BaOはSrOよりもガラス物品 の密度を大きくしてしまう、イオン交換処理によるイオ ン交換を阻害し、処理後の強度の向上に寄与しない、な どの不都合な性質を有するので、多量に添加することは 好ましくない。したがって、BaOの含有率は50%以 下であることが好ましく、2%以下であることがより好 20 ましい。

[0045] (その他) また、これら上記の成分以外 に、その他の成分を合計で3%を上限として添加するこ とができる。その他の成分としては、例えば、ガラス融 ---、液の耐候性の向上を目的とするTIO2、着色、溶解時 の清澄などを目的とする、例えば Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SO<sub>5</sub>、S nOz、FezOz, CoO等を挙げることができる。

【0046】なお、本発明のガラス物品では、高温にお ける粘性を低くすることができるため、有毒物である A St O1、環境を汚染する可能性のあるC1やFを清澄剤 に用いることなく、均質で泡のないガラス融液を得るこ とができ、実質的に本発明のガラス物品からこれらの物 質を除去することができる。

【0047】ここで限定された組成のガラス融液は、各 成分の適切な含有割合によって、連続製造方法、特に溶 融ガラスを錫浴上に導いて板状に成形するフロート製法 によって容易に、大量のガラス物品を製造することがで きる。そして得られるガラスは、低温時においても大き な熱膨張係数を持っている。

【0048】さらにLizOおよびNazOを含み、ガラ 40 スの歪点以下の温度でカリウムイオンまたはナトリウム イオン、もしくはその両者を含む溶映塩に浸漬すること により容易にこれらの成分がより大きなイオン半径を有 する成分(イオン)と交換し、表面に圧縮応力を深くま で発生させて、ガラスの破壊強度を一層高めることがで

【0049】 (実施例) 以下に、実施例および比較例を 用いて、本発明をさらに具体的に説明する。

ス原料であるケイ砂、スポジュメン、アルミナ、炭酸リ チウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ドロマイト、 石灰石、チタニア、ジルコンサンド、酸化鉄などを用い てガラス原料バッチを調合した。このバッチを白金ルツ ポで1550℃に加熱して溶融し、そのまま4時間保持 した後に、熔融ガラスを鉄板上に流し出した。鉄板上に 流し出した熔融ガラスは、100数秒で固化し、固化後 直ちに600℃に設定した電気炉に入れた。30分後、 電気炉の電源を切り、室温まで放冷して徐冷することに よりガラスを得た。

【0050】(物性測定)ガラスの高温粘性は白金球引 き上げ式自動粘度測定装置を用いて測定し、ガラス融液 の粘度が10°/ポイズになる温度として溶触温度Tzお よび10°ポイズになる温度として作業温度T、を求めた 【0051】ガラスの密度およびエッチング速度は以下 のようにして測定した。ガラスを5×40×30mmの 大きさに切断し、各面を鏡面研磨して板状サンプルを作 製した。先にアルキメデス法により、板状サンプルの密 度を測定した。続いて、純水で洗浄してから鏡面にした 面の一部にマスキングを施し、濃度が重量%表示で0. 1%、温度50℃のフッ酸に2.5分間浸漬し、水洗し た後にマスキングを除去し、マスキングを施していた部 分と施していなかった部分との境界の段差を表面凸凹計 で測定し、得られたエッチング段差からエッチング速度 を算出した。さらに、直径5mm、長さ15mmの円柱 状のサンプルを作成し、通常の熱膨張計を用いて転移温 度、屈伏点および-50℃~70℃および50~350 ℃の平均線膨張係数を求めた。

【0052】液相温度は以下のように測定した。ガラス をメノウ製乳鉢で粉砕し、目の開きが2380μmの篩 を通過し、1000μmの篩に留まったガラス粒を篩い 分け、そのガラス粒をエタノール中で超音波洗浄し、乾 燥させて液相温度測定用試料とした。この試料の25g を秤量して幅 1 2 mm、長さ200mmの白金ポートに 移し、温度勾配炉中に2時間保持して取り出した後、ガ ラス中に生成した結晶(失透)を光学顕微鏡で観察し、 結晶が観測された最髙温度を液相温度とした。

【0053】イオン交換特性は、ガラスを5×40×3 Ommに切断し、各面を鏡面研磨して作製した板状サン プルを、KNO::NaNO:=8:2に混合し、温度3 80℃の溶融塩に 4 時間浸漬した後、 5×20×30 m mの大きさに切断し、切断面を研磨した。このサンブル についてX線マイクロアナリシス分析装置を用いて線分 析手法により、カリウムイオン及びナトリウムイオンの ガラス表面からの浸入深さを測定した。これらの測定値 を表1に併せて記載する。

【0054】 実施例2~実施例12

各実施例毎に表に示すガラス組成となるようにガラス原 料バッチの配合割合を変えて、実施例1と同様にしてガ (ガラスの作成)表1の組成になるように、通常のガラ 50 ラスサンブルを作製した。各実施例の組成を表1に示

(9)

特開2002-348141 16

す。また、実施例1と同様にして、各実施例毎に板状サンプルおよび円柱状サンプルを作成し、その物性を測定した。測定の結果を表1に併せて記載する。

\*【0055】 【表1】

2.42 2.46 2.43

872

947

501

410

75

89

0

119

1285

872

885

387

470

-87

0

75

879

842

332

424

99

1226 1264

		実施例	l,							_		1
			, 21	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	SiO2	63.0	64.0	67.0	84.0	65.2	85.0	61.6	65.5	66.0	64.5	66.0
	A12O3	4.0	5.0	10.0	4.0	5.3	8.0	4.0	7.5	9.0	7.5	9.0
		11.0	12,0		8.5	10.0	10.0	15.0	9.0	10.0	9.5	8.0
	Li2O	12.0	13.0	11.0	19.0	17.5	14.5	13.0	18.0	11.2	14.0	11.0
	Na20		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
組成	K20	0.3		1.6	1.6	0.6	1.1	4.0	0.6	2.0	1.1	1.6
(モル%)	MgO	3.6			2.7	1.2	1.2	2.3	1.2	1.8	1.2	2.2
	CaO	6.2				0		- 6	- 0	- 0	2.0	0
]	SrO	0		0	<u>o</u>			<u> </u>	- 6	Ö	0	2.0
ľ	BaO	0		0		0			<del></del> 6	ő		
	TiO2	0		0				_ 0	- 6	ŏ	ŏ	
1	ZrO2	0						0			0	
1	Y203	0	0					0	0			
アルカリロ量R		23.3	25.3					28.3	25.3	21.5		
	き量RO(モルル)	9.8	5.8	3.8	4.3	1.8	2.3	6.3	1.8	3.6	4.3	5,8
7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	<u> </u>	$\top$								لييسا		- 4
熟膨張係數	50~350°C	106	108	92	116	113						
x10-7/°C	-50~ 70°C	84			100	94	84	91	83			72
X10-1/ C	90 GE	A	A	<u> </u>	6	<b>a</b>	0	0	0	0	<b>O</b> _	<u> </u>

2.46 2.51 2.45

478

563

0.4

40

132

740

1168

872

411

479

132

41

170

780 948 1257 1389

900 1042

380

474

120

34

2.51

876

1265

912

494

48

86

【0056】(基板の製造および性能測定)得られた磁気記録媒体用のガラス基板は以下のようにして製造した。フロート製法による製板装置をもつガラス溶融窓に、実施例1と同じ組成になるように調合したパッチを連続的に投入し、最高温度1500℃~1550℃に加熱して溶融した。この溶融ガラスを滑湿槽を経て溶融錫浴(フロートパス)上に流し込み、所定の板厚に成形した後、連続徐冷窯を経て徐冷後、切断した。

T2. '

Ť4.

At

run/5

液相温度

溶融温度

作業温度

田伏点 T4-TL

かうス転移点

エッチング 速度

イオン交換器さ

【0057】得られたガラスを外径95mm、内径25mmのドーナツ状に切り出し、内周面と外周面に面取り加工および端面研磨を施した。つぎに、平均粒径が5μm~10μmの酸化セリウム遊離砥粒を用いて粗研磨し、さらに平均粒径がさらに細かい酸化セリウム遊離砥粒を用いて厚さ0.8mmにガラス板の表面を積密研磨した。研磨の方法および装削は、公知の技術および装置を用いた。研磨後のドーナツ状ガラスは、続いて硝酸カリウム:硝酸ナトリウム=8:2(重量%)に混合した温度380℃の溶融塩に4時間浸漬してイオン交換による強化処理を行なった。

【0058】イオン交換処理後のドーナツ状ガラスを、

希フッ酸および純水で洗浄したのち、その表面を原子間 力顕微鏡(AFM)で測定したところ、その表面を原子間 さRaは、約0.4 nmであることが判った。さらに、 この基板上に下地膜としてクロム膜を、記録膜としてフ パルトークロムータンタル系の磁性膜を、保護膜として カーボン膜を、それぞれスパッタリング法で順次形成力 せた。そして、この保護膜の表面上にパーフルオロカー ボン系の有機性溶剤からなる潤滑膜を塗布した。このようにして得た磁気記録媒体を、密閉型のハードディスク ドライブに公知の方法で装着し、10,000および1 2,000r.p.mで稼働させながら、温度を一50 でと70℃の間を繰り返し往復させたが、読み書き時の エラーの発生やヘッドクラッシュ等の問題を生じること はなかった。

2.48

840

418

506

103

98

93

901

1360

999

437

528

98 112

45

914

478

546

107

41

829

419

495

85

113

1318 1401

941 1021

【0059】(比較例1~比較例4)比較例1~比較例4のガラス組成を表2に示す。いずれのガラスも本発明の請求範囲に含まれない組成である。特に比較例1は、特開平12-357318号公報の実施例1として開示されている組成であり、該公報のガラスのうち最もその50特徴を有しているものと思われる。比較例2は、同じく

(10)

特開2002-348141

18

特開平12-357318号公報の実施例20の組成であり、開示されている実施例のうち、本発明のガラス物品に最も組成が近いと考えられるものである。また、比較例3は、特開平9-301732号公報の実施例1の\*表名

17

\*組成である。比較例4は、建築の窓ガラス用のソーダラ イムガラス組成である。

[0060]

【表2】

ex c					
		比较例			- 1
		1 1	2	3	4
	SiO2	66.0	61.4	69.1	71.6
	AI203	5.0	7.0	10.7	0.9
	LI2O	6.0	6.0	0	0
•	Na2O	0.8	3.2	7.1	12.7
組成	K20	0.5	4.3	7.2	0.5
(モル%)	MgO	5.5	5.5	5.6	6.0
	CaD	5.7	5.6	0.4	8.4
	SrO	3.5	2.6	0	0
	BaD	0	0	0	0
	TiO2	3.5	2,0	0	0
ļ	ZrO2	1.5	1.2	0	0
	Y203	2.0	1.2	0	0
アルカリ総長R20	(モルド)	7.8	13.5	14.3	13.2
アルカリ土類総置		_14.7	13.7	6.0	14.4
熱膨張係数	50~350°C	72	90	89	90
x10-7/°C	-50~70°C	60	65	74	75
-	解石	×	×	0	0
密度	g/am3	2,68	2.66	2.8	2.63
液相温度	TL °C	1098	1058	995	1001
溶融温度	T2, °C	1623	1501	1463	1472
作業温度	T4. C	1084	1040	1264	1041
カラス転移点	Te. °C	633	578	615	556
屈伏点	At °C				
T4-TL	°C	-14	-18	269	8
エッテンク 速度	nm/分	8		164	5
	評価	Δ	×白濱	0	4
オン交換深さ	μm	15	- 6	<b>〈1</b>	11
	評価	×	×	×	×

【0061】表2に示した組成となるように実施例と同様の方法で試料ガラスを作製した。但し、比較例1は、調合したパッチを白金ルツボを用いて1600℃で16時間保持し、鉄板上に流し出した。このガラスを電気炉中、650℃で30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して試料ガラスとした。これらの試料ガラスを用いて、実施例と同様に密度、弾性率(ヤング率)、液相温度を測定または算出し、表2にその結果を示した

Jan Berger

【0062】比較例1のガラスは、-50℃~70℃の温度範囲での熟膨張係数が非常に小さいことがわかった。このように熱膨張係数の小さいガラスを情報記録媒体基板に用いた情報記録装置では、温度変化が生じた際に基板とそれを保持する金属機構部品との熱膨張係数の差により、記録再生ヘッドと記録ビットの相対位置精度の維持が困難になることが予想される。

【0063】比較例2のガラスもまた、-50℃~70 ℃の温度範囲での熱膨張係数が本発明のガラス物品のそれと比較して非常に小さいことがわかり、比較例1と同 50

様の困難が予想される。

[0064]比較例!および比較例2のガラスが本発明のガラス物品にかかる実施例と明瞭に異なる点は、アルカリ酸化物の含有量の総量R:Oであり、-50℃~70℃における平均線熱膨張係数を70×10″/℃以上にするためには、本発明の如くR2Oは16%以上とするのがよいことが分かる。

.Sq. 1

【0065】比較例1および比較例4のガラスは、フッ酸に対する溶解速度が小さすぎ、ガラス表面を清浄にすることができなかった。浸漬液のフッ酸の濃度や液温度を高めることで、溶解速度は速くなるが、液を高温にするとフッ酸などの揮発により濃度が変動したりしやすくなったり、揮発した酸が製造作業の従事者の健康や地球環境に駆影響を与えたりする危険性がある。また、濃度を高めることは、液の化学的な危険性が明すと同時に、薬液が多量に必要になるため大きなコストアップ要因になり、好ましくない。

【0066】一方、比較例2のガラスは、フッ酸に対する溶解速度が大きすぎ、表面が過大に溶解してしまいス

(11)

特開2002-348141 20

リガラス状に白濁してしまった。つまり、表面の平均粗 さが過大になってしまった。この場合、溶解速度を遅く するために浸漬液の避度を下げることが考えられるが、 酸に対する溶解速度の速いガラスは、本質的に酸に弱 く、部分的な溶解が起こる可能性が高く、そのような対 策をしても優れた平滑性と高い滑浄度を併せ有するガラ スの表面を得ることは困難であった。

19

**【0067】さらに、比較例1~比較例4のガラスはイ** オン交換層の厚味が20μm以下で、イオン交換が実質 的に行なわれていなかった。特に比較例3のガラスは、 イオン交換層の厚味が 1 μ m以下で、イオン交換が全く 行なわれていなかった。これらのガラスは、イオン交換 処理を施してもガラス物品の強度を高めることができな いので、情報記録媒体用の基板として用いた場合、破損 の危険性が実施例のサンプルに比較して高くなる可能性 があると考えられる。

#### [0068]

【発明の効果】本発明のガラス物品は、酸性液に対する 溶解速度を、0.1重量%、50℃のフッ酸水溶液中に 分~100 nm/分、-50℃~70℃における平均線 熱膨張係数が70×10<sup>7</sup> /℃以上、および作業温度T , ℃と被相温度 T. ℃との関係がT. - T. ≥-100℃で あるので、ガラス表面を溶解除去する能力を有する酸性\*

\* 液でガラス表面の洗浄を行なうと、その表面を劣化させ ることなく清浄にすることができる。また、本発明のガ ラス物品を情報記録媒体用ガラス基板として金属機構部 品により保持して記録装置としたとき、本発明のガラス 物品の線熱膨張係数と金属機構部品の線熱膨張係数との 差が小さいので、記録装置の使用環境の温度が変化して も、記録の読み出しを行うヘッドと記録ビットの相対的 位置精度が維持でき、それにより信頼性の高い記録装置 とすることができる。さらに本発明のガラスは、溶融状 10 態から溶融錫浴上に導いて板状に成形するフロート製法 に適した温度特性を有しているので、工業的に製造する ことができる。

【0069】加えて、本発明のガラス物品は、各アルカ リ成分の含有量及び合計量が所定量にを選ばれることに より、イオン交換法による強化処理により表面から内部 方向の深くまで圧縮応力層が形成される。これにより、 信頼性の高い機械的強度を有するガラスとすることがで

【ロ070】本発明のガラス物品の表面を研磨し、酸性 浸漬したときのエッチング速度で規定して、10nm/ 20 液で洗浄して得られる磁気記録媒体用ガラス基板を用い た記録装置は、記録媒体の機械的強度が大きく、かつ、 使用環境の温度変化に対して記録の読み出し動作を安定 して行うことができる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 田中 弘之

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

----

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 山本 信行

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4C062 AA01 BB01 CC10 DA06 DB03

DB04 DC01 DD01 DE01 DF01

EAO3 EAO4 EBO3 EBO4 ECO1

ECO2 ECO3 EDO2 EDO3 EEO3

EE04 EF01 EF02 EF03 EG01

EGO2 EGO3 FAO1 FA10 FB01

FBO2 FBO3 FCO1 FCO2 FCO3

FDO1 FEO1 FEO2 FEO3 FF01

FGO1 FHO1 FJO1 FKO1 FLO1

CAO1 GA10 GB01 GB02 GC01

CDO! CEO! HHO! HHO3 HHO5 HHO7 HHO9 HH11 HH12 HH13

HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03

JJ04 JJ05 JJ07 JJ10 KK01

KKO3 KKO5 KKO7 KK10 MH27

NN29 NN40

50006 CB04 CB07 DA03

5D075 EE03 FC13

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.